

PCT/KR 03/01501 #2

RO/KR 26.07.2003

REC'D 13 AUG 2003

Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2005

WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0044173
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 07월 26일
Date of Application

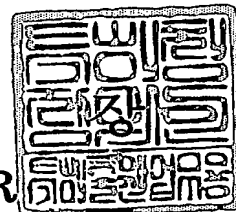
출원인 : 주식회사 코오롱
Applicant(s) KOLON IND. INC./KR

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 07 월 26 일

특 허 청
COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0004
【제출일자】 2002.07.26
【발명의 명칭】 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사 및 그의 제조방법
【발명의 영문명칭】 A high strength low shrinkage polyester drawn yarn, and a process of preparing for the same
【출원인】
【명칭】 주식회사 코오롱
【출원인코드】 1-1998-003813-6
【대리인】
【성명】 조 활 래
【대리인코드】 9-1998-000542-7
【포괄위임등록번호】 1999-008004-1
【발명자】
【성명의 국문표기】 김윤조
【성명의 영문표기】 KIM, Yun-Jo
【주민등록번호】 701226-1109529
【우편번호】 730-764
【주소】 경상북도 구미시 봉곡동 현대아파트 104동 905호
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 조 활 래 (인)
【수수료】
【기본출원료】 16 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 29,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 산업용사로 사용되는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 냉각 지연 영역(I)이 설치된 직접 방사 연신(DSD) 공정으로 폴리에스테르사를 제조시에, 냉각지연 영역(I) 내에 위치하는 단열판(3)의 하단 바닥면으로 부터 하방 500~1,500mm 위치에 오일링 장치(8)을 설치하여 방사중인 원사에 방사오일을 부착하므로서 방사구금에서 토출된 용융 폴리머의 고화점을 균일하게 해 주는 것을 특징으로 한다. 그 결과 본 발명으로 제조된 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사는 각종 물성이 향상되고 조업성도 개선된다.

【대표도】

도 2

【색인어】

산업용사, 폴리에스테르 연신사, 고강력 저수축, 고화점, 직접 방사 연신, 냉각지연 영역, 오일링 장치, 연신성

【명세서】

【발명의 명칭】

고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사 및 그의 제조방법 {A high strength low shrinkage polyester drawn yarn, and a process of preparing for the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사를 제조하는 종래 기술의 공정 개략도

도 2는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사를 제조하는 본 발명의 공정 개략도.

※ 도면중 주요부분에 대한 부호설명

1 : 방사구금 2 : 후드히터(Hood Heater) 3 : 단열판

4 : 냉각챔버 (Quenching chamber) 4a : 퀀칭스크린(Quenching screen)

5, 8 : 오일링 장치 6a~6f : 제1고맷로울러~제6고맷로울러

7 : 와인더 I : 냉각 지연 영역

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> 본 발명은 시트벨트 또는 웹빙(Webbing) 등의 제조에 사용되는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

- <9> 구체적으로 본 발명은 고강력 저수축성 폴리에스테르 미연신사를 직접 방사 연신(이하 'DSD' 라고 한다) 공법으로 제조 할 때, 방사구금에서 토출된 용융 폴리머들의 고화점 (Solidification)을 균일화 시켜 주므로써 미연신사의 각 필라멘트들 간의 물성을 균일하게 제어하는 방법에 관한 것이다.
- <10> 더욱 구체적으로 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사를 DSD 공법으로 제조시 생산성 향상을 위해 방사속도를 올릴때에도 용융폴리머들의 고화점 변동을 최소화시켜 미연신사의 균제도를 향상시킬 수 있고, 그 결과 연신성 및 조업성도 개선할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- <11> 일반적으로 산업용사로 사용되는 폴리에스테르 연신사는 냉각지연 영역(I)이 설치된 방사 및 연신 공정으로 제조되고 있다.
- <12> 구체적인 종래기술로서는 도 1과 같이 방사구금(1)과 냉각챔버(4) 사이에 후드히터(2)와 단열판(3)이 상하로 배열된 냉각지연 영역(I)을 설치하여 미연신사의 배향성을 억제하여 연신성을 향상시키는 방법이 사용되어 왔다.
- <13> 상기 종래기술에서는 방사구금(1)에서 토출된 용융폴리머를 고온의 후드히터(2)와 모노머 흡착용 단열판(3) 차례로 통과시킨 후 주로 오픈-타입(개방식)인 냉각챔버(4)에서 고화시켜 미연신사를 제조한 다음, 상기 미연신사에 방사오일을 급유하고 고배율로 연신하여 연신사를 제조 하였다.
- <14> 그러나, 이와 같은 종래의 방식은 방사속도 증가시 미연신사의 배향도가 증가하고 고화점이 하락하며 냉각이 불균일하게되어 미연신사 필라멘트들 간의 균제도가 저하되는 문제가 있었다. 이와 같이 미연신사 필라멘트들 간의 균제도가 저하됨에 따라 연신공정에서의 연신성이 불량하게 되고 결국 연신사에 모우 등이 발생하여 품질이 저하되게 된다.

- <15> 따라서, 종래의 방법으로는 일정수준 이상으로 방사속도를 높일 수 없는 한계가 있었고, 이로 인해 생산성 향상에도 한계가 있었다.
- <16> 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점들을 해결할 수 있도록 방사속도 증가시에도 용융폴리머들의 고화점을 균일하게 관리함으로써 연신성 및 생산성을 향상시킬 수 있는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법을 제조하기 위한 것이다.
- <17> 또다른 본 발명의 목적은 물성 및 품질이 우수하여 산업용사로 유용한 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사를 제공하기 위한 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <18> 본 발명은 직접 방사 연신 공정으로 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사를 제조시 생산성 향상을 위해 방사속도를 증가시킬때에도 연신성 및 원사물성이 저하되지 않도록 용융폴리머들의 고화점을 균일하게 관리할 수 있는 방법을 제공하고자 한다. 또한 본 발명은 원사물성 및 품질이 양호하여 시트벨트 등의 산업용사로 유용한 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사를 제공하고자 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <19> 이와 같은 과제들을 달성하기 위한 본 발명의 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법은, 방사구금(1)과 냉각챔버(4) 사이에 후드히터(2)와 단열판(3)이 상하로 배열된 냉각지연 영역(I)이 설치되어 있는 직접 방사 연신(Direct spin draw) 공정으로 고강력 저수축성 폴리에스테르를 제조함에 있어서, 상기 단열판(3)의 하단 바닥면으로 부터 하방

500~1,500mm 위치에 오일링 장치(8)를 설치하여 방사중인 원사에 방사오일을 부착하는 것을 특징으로 한다.

<20> 또한 본 발명의 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사는 150℃에서 초기하중 0.01g/d로 측정한 열응력 수치가 0.07~0.013g/d인 것을 특징으로 한다.

<21> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

<22> 본 발명은 폴리에스테르 고상중합 칩(Chip)을 방사구금(1)을 통해 285~295℃의 방사온도로 토출시킨 다음, 토출된 용융폴리머(Melt polymer)를 후드히터(2)와 단열판(3)이 상하로 배열되어 있는 냉각지연 영역(I) 내로 통과시키면서 용융폴리머의 냉각을 지연시킨다.

<23> 이때 상기 후드히터(2)의 온도는 280~350℃로 하고, 길이는 200~400mm로 하는 것이 바람직 하다. 만약, 후드히터(2)의 온도가 280℃ 미만이고 길이가 200mm 미만인 경우에는 연신성이 떨어져 제사가 곤란해 질 수 있다. 또한, 후드히터(2)의 온도가 350℃를 초과하고 길이가 400mm를 초과하는 경우에는 용융폴리머가 분해되어 원사강력이 저하될 수도 있다.

<24> 한편, 상기 단열판(3)의 길이는 60~300mm인 것이 바람직 하다. 단열판(3)의 길이가 60mm 미만인 경우에는 냉각지연 효과가 발현되지 않을 수 있고, 길이가 300mm를 초과하는 경우에는 용융폴리머의 고화점이 지나치게 하락되고, 이로 인해 방사장력이 급격하게 감소되어 권취가 곤란하게 될 수도 있다.

<25> 또한, 냉각지연 영역(I) 내의 원사 체류시간은 0.025~0.08초로 조절하는 것이 바람직 하다. 상기 체류시간이 0.025초 미만인 경우에는 용융폴리머의 냉각지연 효과가 감소될 수도 있으며, 미연신사의 복굴절율이 높아져 연신성이 저하될 수도 있다. 한편, 상기 체류시간이

0.08초를 초과하는 경우에는 방사구금(1)에서 토출된 미연신사의 장력이 저하되어 와류현상 등으로 모우 및 절사가 심하게 될수 있고, 이로인해 조업이 곤란하게 될 수도 있다.

<26> 계속해서, 상기와 같이 냉각지연 영역(I)을 통과한 용융폴리머를 냉각챔버(4) 내에서 고화시킴과 동시에 오일링 장치(8)로 용융폴리머에 방사오일을 부여하거나, 냉각챔버(4) 내에서 고화시킨 직후에 오일링 장치(8)로 고화된 미연신사에 방사오일을 부여한다.

<27> 이와 같이 본 발명의 제조방법은 용융폴리머 또는 미연신사의 모노필라멘트들의 고화점과 물성을 균일하게 하기 위하여 이들이 고화되는 중 또는 고화 직후에 오일링 장치(8)로 방사오일을 부여하는 것을 특징으로 한다.

<28> 상기 오일링 장치(8)는 단열판(3)의 하단 바닥면으로 부터 500~1,500mm의 하방 위치에 설치한다. 단열판(3)과의 거리가 500mm 미만인 경우에는 방사오일이 변성되거나 용융폴리머가 급격하게 냉각되어 미연신사의 내외층들이 불균일하게 되어 권취가 어렵게 된다. 한편, 단열판(3)과의 거리가 1,500mm를 초과하는 경우에는 냉각지연 효과가 미미하게 되는 문제가 발생된다.

<29> 이때 방사속도는 600~1,000m/분으로, 방사장력은 0.30g/d 이하로 조절하는 것이 더욱 바람직 하다. 방사속도가 600m/분 미만인 경우에는 사란 발생으로 원사품질이 저하 될 수 있고, 1,000m/분을 초과하는 경우에는 모우가 발생되어 조업성이 저하될 수도 있다.

<30> 계속해서, 앞에서 설명한 바와 같이 고화처리되고 방사오일이 부착된 미연신사를 고렛로울러(6a~6f)들 사이에서 연신 및 열처리한후 와인더(7)에 권취하여 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사를 제조한다.

- 31> 사도유지 및 2차적인 오일링을 위해 제1고맷로올러(6a) 상부에 오일링 장치(5)를 설치할 수도 있다.
- 32> 고맷로올러들 사이에서의 연신배율은 5~6배로 조절하는 것이 바람직하고, 열처리 온도는 200~245℃로 조절하는 것이 바람직 하다.
- 33> 연신배율이 5배 미만인 경우에는 원사강력이 저하될 수 있고, 6배를 초과하는 경우에는 모우발생으로 원사품질이 저하 될 수 있다.
- 34> 열처리 온도가 200℃ 미만인 경우에는 원사의 수축율이 높기 때문에 원사의 형태안정성 및 내열성이 저하될 수 있고, 245℃를 초과하는 경우에는 절사 및 고맷로올러 상에 타르 발생이 많아져 조업성이 저하 될 수도 있다.
- 35> 본 발명의 제조방법은 고속방사시에도 미연신사의 배향성을 낮게 유지할 수 있어서, 연신시 고배율 연신이 가능하다. 또한 본 발명의 제조방법은 미연신사의 물성을 균일하게 관리할 수 있어서, 연신사의 물성도 균일하게 관리 할 수 있고 품질도 향상시킬 수 있다.
- 36> 이와 같이 제조된 본 발명의 폴리에스테르 연신사는 150℃ X초기하중 0.01g/d의 측정조건에서의 열응력 수치가 0.07~0.13g/d 이다.
- 37> 또한 본 발명의 폴리에스테르 연신사는 복굴절율(Δn)이 0.2050~0.2099 이고, 결정화도(X_c)가 45~48% 이고, 150℃ X초기하중 0.11g/d 측정조건에서의 열응력 수치가 0.16~0.20g/d 이다. 그 결과, 본 발명의 폴리에스테르 연신사는 고강력과 동시에 낮은 저수축성을 갖는다.
- 38> 본 발명에 있어서 원사의 물성 등은 아래와 같은 방법으로 측정 하였다.
- 39> ·U%(Unevenness)
- 40> 유스터(USTER)를 사용하여 측정한다.

11> · 수축율(%)

12> 무장력 하에서 열수축시킨 원사의 수축 전, 후 길이 변화율로 나타낸다.

13>
$$\text{수축율}(\%) = \frac{(\text{열수축전 원사길이} - \text{열수축후 원사길이})}{\text{열수축전 원사길이}} \times 100$$

44> · 모우수45> 모우감시기(Fluff-Detector) 체크호수를 10^6 로 환산한 값으로 나타낸다.

46>
$$\text{모우수}(\text{개}/10^6) = \frac{\text{모우수}}{\text{전체 원사길이(m)}} \times 10^6$$

47> · 절사율(%)

48> 전체 도핑(Doffing) 회수에 대한 절사 회수의 백분율 값으로 나타낸다.

49>
$$\text{절사율}(\%) = \frac{\text{절사회수}}{\text{전체 도핑회수}} \times 100$$

50> · 방사장력(g)

51> 텐션-미터를 사용하여 측정한다.

52>
$$\text{방사장력(g/d)} = \frac{\text{방사장력}}{\text{최종 연신사 점도}}$$

53> · 열응력(g/d)54> 가네보 열응력 측정기를 사용하여 측정한다. 승온속도는 $2.5^\circ\text{C}/\text{초}$ 로 설정한다. 시료는 루프(Loop) 형태로 매듭을 매어 준비한다.

55>
$$\text{열응력(g/d)} = \frac{\text{열응력 측정치(g)}}{\text{측정 원사 점도} \times 2}$$

<56> ·복굴절율(Δn)

<57> 간섭현미경(독일 칼 자이스 회사제품, 모델명 : JENAPOL -U INTERPHAKO)으로 측정 하였다.
다. 복굴절율은 아래 공식으로 구한다.

<58>
$$\text{복굴절율}(\Delta n) = \frac{R+S}{1,000 \times D}$$

<59> 여기서, R은 보상지연 값(Compensator retardation) 이고, S는 석영플레이트의 지연값(Retardation of quartz shim) 이고, D는 파이버 직경(Fiber Diameter) 이다. 또한 R과 S의 단위는 nm이고 D의 단위는 μm 이다.

<60> ·강도 / 신도

<61> 인스트롱 회사의 인장시험기로 10회 측정(시료길이:250mm, 인장속도: 300mm/분) 하여 평균값을 구한다.

<62> ·밀도(ρ)

<63> 해도형 복합섬유를 노말헵탄과 카본테트라클로라이드 혼합용매로 구성된 밀도계(일본 시바야마 회사제품, 모델명 : Model SS)에 투입하여 23℃에서 1일동안 방치 후, 해성분과 도성분이 통합된 벌크한 상태의 밀도를 측정한다.

<64> ·결정화도[Xc(%)]

<65> 상기의 밀도(ρ)값을 바탕으로 이론적인 폴리에스테르의 완전 결정영역의 밀도값($\rho_c=1.457\text{g}/\text{cm}^3$)과 완전 비결정영역의 밀도값($1.336\text{g}/\text{cm}^3$)을 이용하여 아래 공식으로 구한다.

<66>
$$\text{결정화도}[Xc(\%)] = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100$$

<7> 이하, 실시예 및 비교실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 살펴본다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

<8> 실시예1

<9> 폴리에스테르 고상중합 칩(Chip)을 방사구금(1)을 통해 290℃의 방사온도로 토출시킨 다음, 토출된 용융폴리머를 길이가 250mm 이고 온도가 300℃인 후드히터 (2)와 길이가 60mm인 단열판으로 구성된 냉각지연 영역(I) 내로 통과시키면서 지연 냉각한다. 이때 냉각지연 영역 내 용융폴리머의 체류시간은 0.0338초로 하였고, 방사속도는 600m/분으로 하였다. 계속해서, 상기 용융폴리머를 길이가 1,500mm인 냉각챔버(4) 내에서 고화시킴과 동시에 상기 단열판으로부터 600mm 하방 위치에 설치된 오일링 장치(8)로 방사오일을 급유하여 미연신사를 제조한다. 계속해서 제1고맷로울러(6a) 바로 앞에 설치된 오일링 장치(5)로 상기 미연신사에 오일을 부착한 다음, 제1고맷로울러(6a)~제6고맷로울러(6f)들을 통과시키면서 5.70배로 연신 및 열처리(235℃)하고 권취하여 1,000데니어의 폴리에스테르 연신사를 제조한다. 제조한 폴리에스테르 연신사의 각종 물성을 평가한 결과는 표 2와 같다.

<70> 실시예 2 ~ 실시예 6 및 비교실시예 1 ~ 비교실시예 2

<71> 제조조건을 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정 및 조건으로 폴리에스테르 연신사를 제조한다. 제조한 폴리에스테르 연신사의 물성을 평가한 결과는 표 2와 같다.

72> 【표 1】

제조조건

구분		실시예						비교실시예	
		1	2	3	4	5	6	1	2
후드히터	온도(℃)	300	300	300	320	280	300	300	300
	길이(mm)	250	350	350	300	350	350	250	250
단열판	길이(mm)	60	100	100	300	300	60	60	60
체류시간(초)		0.0338	0.0338	0.0338	0.0379	0.0557	0.0351	0.0338	0.0266
방사속도(m/분)		550	800	800	950	700	700	550	750
단열판(3)과 오일링 장치(8) 거리(mm)		600	600	600	800	550	550	장치 없음	장치 없음
연신배율(배)		5.70	5.70	5.70	5.50	5.75	5.70	5.70	5.75
열처리 온도(℃)		235	235	235	240	220	220	235	230
오일링장치(5) 사용여부		사용	사용안함	사용	사용	사용	사용	사용	사용

<73> 【표 2】

연신사 물성평가 결과

구분		실시예						비교실시예	
		1	2	3	4	5	6	1	2
복굴절율(Δn)		0.2187	0.2143	0.2109	0.2142	0.2092	0.2168	0.2203	0.2273
결정화도(%)		45.2	45.6	45.8	46.5	47.6	45.6	45.6	44.7
150℃×초기하중 0.01g/d 측정조건에서의 열응력 수치(g/d)		0.12	0.10	0.07	0.08	0.09	0.11	0.15	0.20
150℃×초기하중 0.11g/d 측정조건에서의 열응력 수치(g/d)		0.197	0.183	0.160	0.165	0.172	0.189	0.220	0.252
강도(g/d)		8.87	9.02	8.97	9.00	8.87	9.23	9.02	9.41
절단신도(%)		15.6	14.9	15.3	14.9	13.8	12.9	14.7	11.7
수축율(%)		8.6	8.5	8.0	7.8	9.0	9.5	11.2	13.2
모우수(개/10 ⁶ m)		2.5	1.7	1.2	1.5	1.5	2.2	4.5	750
U%		1.23	0.93	0.71	0.81	0.79	1.02	1.56	2.74
미연신사 복굴절율(Δn)		0.0034	0.0023	0.0018	0.0020	0.0026	0.0034	0.0056	0.0074

【발명의 효과】

<74> 본 발명은 높은 방사속도에서도 용융폴리머의 고화점을 균일하게 관리 할 수 있어서, 생산성이 향상됨과 동시에 연신성도 양호하여 원사의 물성 및 품질이 향상된다. 따라서 본 발명의 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사는 시트벨트, 웹빙 등의 제조에 사용되는 산업용사로 매우 유용하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

방사구금(1)과 냉각챔버(4) 사이에 후드히터(2)와 단열판(3)이 상하로 배열된 냉각지연 영역(I)이 설치되어 있는 직접 방사 연신(Direct spin draw) 공정으로 고강력 저수축성 폴리에스테르를 제조함에 있어서, 상기 단열판(3)의 하단 바닥면으로 부터 하방 500~1,500mm 위치에 오일링 장치(8)을 설치하여 방사중인 원사에 방사오일을 부착하는 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법.

【청구항 2】

1항에 있어서, 오일링 장치(8)가 단열판의 하단 바닥면으로 부터 하방 500~1,000mm 위치에 설치함을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법.

【청구항 3】

1항에 있어서, 후드히터(2)의 온도가 280~350℃ 이고 길이가 200~400mm인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법.

【청구항 4】

1항에 있어서, 단열판(3)의 길이가 60~300mm인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법.

【청구항 5】

1항에 있어서, 냉각지연 영역(I) 내 원사 체류시간이 0.025~0.08초인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법.

【청구항 6】

1항에 있어서, 방사장력이 0.30g/d 이하인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사의 제조방법.

【청구항 7】

150℃에서 초기하중 0.01g/d로 측정한 열응력 수치가 0.07~0.13g/d인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사.

【청구항 8】

7항에 있어서, 폴리에스테르 연신사의 복굴절율(Δn)이 0.2050~0.2099 인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사.

【청구항 9】

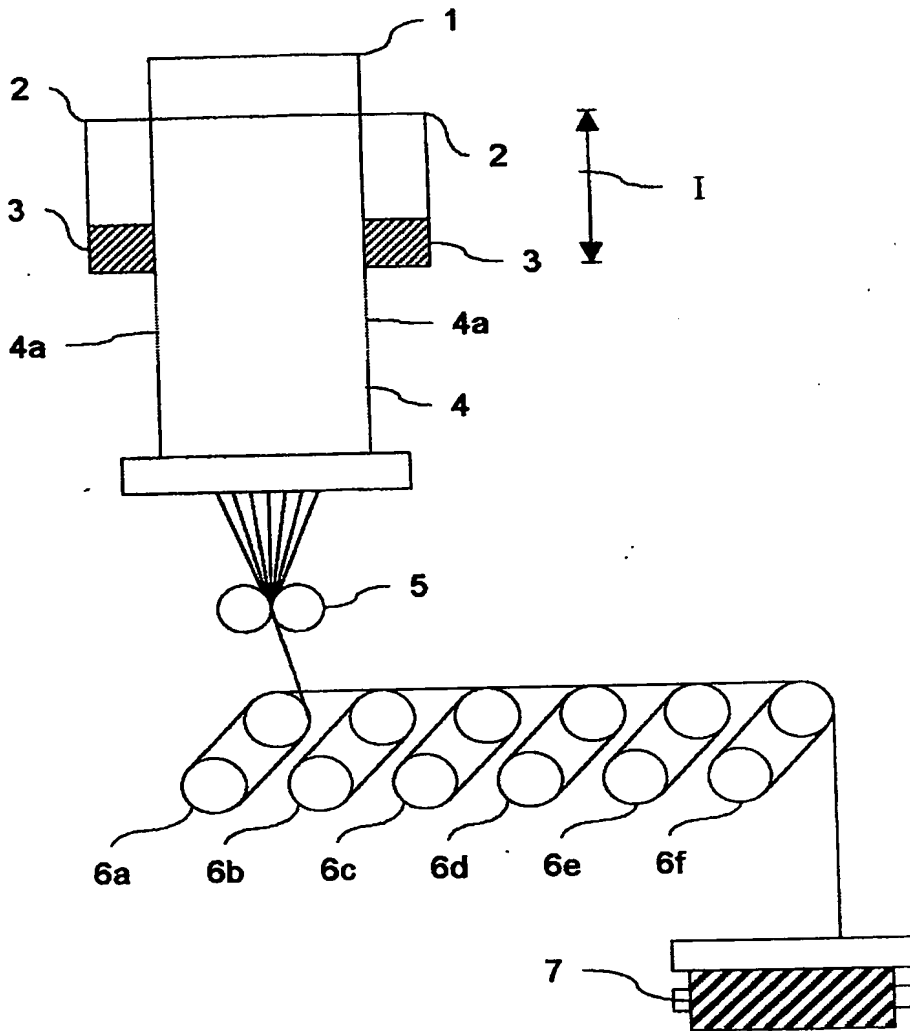
7항에 있어서, 폴리에스테르 연신사의 결정화도(X_c)가 45~48% 인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사.

【청구항 10】

7항에 있어서, 150℃에서 초기하중 0.11g/d로 측정한 열응력 수치가 0.16~0.20g/d 인 것을 특징으로 하는 고강력 저수축성 폴리에스테르 연신사.

【도면】

【도 1】



【도 2】

